

УДК 622.765

А.М. Паньшин, С.И. Евдокимов, А.А. Солоденко

**НОВЫЙ РЕАГЕНТНЫЙ РЕЖИМ
ФЛОТАЦИОННОГО ОБОГАЩЕНИЯ РУД
НА МИЗУРСКОЙ ОФ**

Семинар № 19

Мизурская обогатительная фабрика перерабатывает свинцово-цинковые руды Садоно-Згидской группы месторождений. В начале 80-х годов прошлого века на Мизурской ОФ была внедрена (М.С. Тевонян, И.И. Кутелия и др.) перманганатная технология разделения сульфидов свинца и цинка. Номенклатура и расход реагентов были следующими:

реагент	расход, г/т
перманганат калия	45-50
цианид натрия	0,31
цинковый купорос	9,1
бутиловый ксантогенат	165
Д-3	110
известь	2500
медный купорос	600
Т-66	400

В дальнейшем подачу цинкового купороса исключили, а расход цианида натрия (в одну из перечисток черного свинцового концентрата) увеличили до 20 г/т руды. При небольшом содержании железа в руде (4-5 %) и низкой флотационной активности садоно-згидских сфалеритов перманганатная технология разделения сульфидов позволяла получать извлечение свинца и цинка в товарные концентраты на уровне 81-84 %. Однако к концу 90-х годов качество руды значительно изменилось. Даже увеличение расхода цианида натрия в 10-20 раз не позволяло получать приемлемые технологические показатели. Извлечение цинка в черновой свинцовый

концентрат превышало 40 %, т.е. фактически получали коллективный свинцово-цинковый концентрат. Опробование процесса показало, что разделение сульфидов свинца и цинка начинает происходить только в операции I перечистки этого концентрата при загрузке значительного количества цианида натрия. Резко увеличилось количество металла, циркулирующего с промпродуктами. Все это привело к значительному снижению извлечения металлов в товарные концентраты.

В лаборатории обогащения полезных ископаемых СКГМИ (ГТУ) выполнено исследование эффективности применения цианидной технологии при обогащении руды нового качества на МОФ. Для определения оптимальной загрузки реагентов в свинцовую флотацию был составлен и реализован композиционный план для двух факторов. В качестве независимых переменных при флотации были использованы: Q_{ZnSO_4} - расход цинкового купороса ($Q_{ZnSO_4} = 250-750$ г/т руды) и Q_{NaCN} - расход цианида натрия ($Q_{NaCN} = 50-150$ г/т руды). Ниже приведены формулы, связывающие безразмерный и размерный масштабы независимых переменных:

$$X_1 = (Q_{ZnSO_4} - 500) / 250;$$

$$X_2 = (Q_{NaCN} - 100) / 50, \quad (1)$$

где X_1 и X_2 - независимые переменные в безразмерном (кодовом) масштабе (таблица).

Граничные условия (уровни) независимых переменных

Независимая переменная	Кодовое обозначение	Основной уровень (X_{i0})	Интервал варьирования (Δ_i)	Верхний уровень (+1)	Нижний уровень (-1)
Расход цинкового купороса, г/т	X_1	500	250	750	250
Расход цианида натрия, г/т	X_2	100	50	150	50

В качестве функции отклика Y использована эффективность разделения: разница между извлечениями в концентрат свинца и цинка. В результате математической обработки результатов экспериментов получено уравнение регрессии, связывающее выбранную функцию отклика с независимыми переменными:

$$Y = 76,733 + 1,120 X_1 + 0,575 X_2 + 1,075 X_2^2 + 2,265 X_1 X_2 \quad (2)$$

Проверка коэффициентов уравнения регрессии на значимость по критерию Стьюдента показала, что для принятой доверительной вероятности $p = 95\%$ незначим оказался квадратичный член при X_2^2 . В связи с тем, что $F > F_{0,05; 7,4}$ модель (2) признана адекватной экспериментальным данным с уровнем значимости 0,05.

При расходе цинкового купороса 500 г/т и цианида натрия 150 г/т получен черновой свинцовый концентрат, который содержит 24,07 % Pb и 6,51 % Zn при извлечении свинца 95,65 % и цинка 12,94 % ($Y = 82,71$).

В следующей серии экспериментов независимыми переменными выбраны расход в основную свинцовую флотации перманганата калия ($X_1 = 13-37$ г/т) и бутилового ксантогената калия ($X_2 = 10-20$ г/т).

На основе обработки результатов факторного эксперимента (Y_1 – эффективность разделения) получена полиномиальная зависимость, описывающая почти стационарную область:

$$Y_1 = 55,417 + 0,347 X_1 - 1,107 X_2 + 5,750 X_1^2 - 3,970 X_2^2 + 3,330 X_1 X_2 \quad (3)$$

Опыты равноточны ($G_{f_1 f_2}^{pac} = 0,1007$ при $G_{7,23}^{табл} = 0,1369$), с доверительной вероятностью 95 % все коэффициенты регрессии статистически значимы, уравнение (3) адекватно описывает результаты опытов ($F_{f_1 f_2}^{pac} = 1,04$ при $F_{16,3}^{табл} = 3,2$ и $P = 95\%$).

При использовании в качестве функции отклика упрощенного критерия Хэнкока получено следующее уравнение регрессии:

$$Y_2 = 87,789 - 1,997 X_1 - 0,427 X_2 + 0,537 X_1^2 - 1,063 X_2^2 + 1,368 X_1 X_2 \quad (4)$$

Лучшему опыту соответствует извлечение в черновой свинцовый концентрат 98,88 % свинца и 34,38 % цинка при содержании 19,11 % свинца и 13,29 % цинка.

Сравнение конкурирующих реагентных режимов показывает значительные преимущества цианидной технологии разделения сульфидов свинца и цинка при обогащении руд на МОФ.

Коротко об авторах

Паньшин А.М. – технический директор ОАО "Электроцинк",

Евдокимов С.И. – канд.техн.наук, доцент СКГМИ (ГТУ),

Солоденко А.А. – сотрудник ООО "НПП Геос",

ОАО "Электроцинк", Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет).

УДК 622.74.622.7

*С.А. Эпштейн, О.В. Барабанова, В.А. Барковская,
В.В. Малькова*

**СОВМЕСТНАЯ ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕЙ
С ПОЛИМЕРНЫМИ ДОБАВКАМИ**

Семинар № 19

Полимерные материалы широко применяются в промышленности и в повседневной жизни. В настоящее время наряду с получением новых полимерных материалов, возникает задача утилизации отработанных. Во многих странах отходы полимеров компостируются, но, учитывая, что время разложения достигает 80 лет, возрастает потребность в земельных площадях под их складирование. По литературным данным, накопление ТБО в России составляет 27 млн т в год, из них складывается на полигонах 97 %, подвергается сжиганию 2,3 %, в виде компоста 0,7 %.

В общей массе полимерных отходов основной удельный вес занимает полиэтилентерефталат (ПЭТФ)-23 %, затем полиэтилен высокой плотности- 15 %, полипропилен -13 %, полистирол- 6 %, поливинилхлорид (ПВХ)-5 % и прочие полимеры -21 %.

Весьма актуальной задачей является вовлечение этих отходов в технологическую переработку. В последнее десятилетие большое внимание уделяется совместной переработке пластиков с углем, в частности в процессах получения кокса. Так, японская фирма Nippon Steel Corporation получает кондиционный металлургический кокс на основе шихты, содержащей 1-2 % отходов пластмасс, что составляет в среднем 500 000 т в год утилизируемых отходов. Аналогичные работы по опытно-промышленным и промышленным коксованиям

активно ведутся в Чехии и Австралии. Требования к коксу как углеродистому восстановителю (УВ) определяются условиями конкретной технологии восстановления. Доменный кокс, характеризуется большей крупностью, прочностью и достаточно низкой реакционной способностью. Для кокса в бесшлаковых процессах восстановления важна высокая реакционная способность восстановителей, которая напрямую зависит от величины эффективной удельной поверхности и адсорбционной способности к реагирующему газу. В электротермических процессах особые требования к величине удельного электросопротивления и пористости материала. В России до сих пор не производят специальные виды кокса, например, для электротермического производства, в котором по-прежнему используют в качестве углеродистого восстановителя отходы (отсевы) производства металлургического кокса – коксовый орешек крупностью 10–25 мм. Опыт получения УВ для электротермического производства показал высокую эффективность использования длиннопламенных и газовых углей. По физико-химическим свойствам, опытные коксы из углей марок Г, Д и ДГ имеют преимущества перед коксовым орешком за счет более высоких значений реакционной способности (в 2–5 раз) и удельного электросопротивления (в 1,5–2,4 раза), повышенной пористости и развитой реагирующей поверхности. Однако кокс из

Таблица 2

Выход продуктов совместной карбонизации углей с полимерными добавками и пеком

Проба	Выход продуктов карбонизации, %			Q _{daf} , %	Δ%
	кокс, Q _n	жидкие продукты	газ+ потери		
1	67,9	21,7	10,4	75,1	-
+ПЭТФ	62,2	21,5	16,3	81,2	8,1
+ПЭ	58,4	27,7	13,9	76,0	1,2
+ПП	57,6	24,2	18,2	75,1	0
+ПС	59,1	19,0	21,9	76,9	2,4
+СТП	65,8	22,3	11,9	85,6	14,0
2	66,9	19,8	13,3	71,7	-
+ПЭТФ	64,2	20,3	15,5	80,9	12,8
+ПЭ	56,8	29,6	13,6	71,7	0
+ПП	56,9	25,8	17,3	71,7	0
+ПС	58,2	30,7	11,1	73,4	2,4
+СТП	65,3	21,6	13,1	82,3	14,8
3	61,0	23,0	16,0	71,1	-
+ПЭТФ	58,4	21,2	20,4	80,1	12,7
+ПЭ	53,5	28,5	18,0	73,3	3,1
4	61,7	22,8	15,5	71,3	-
+ПЭТФ	55,1	18,6	26,3	74,9	5,1
+ПЭ	53,1	31,8	15,1	72,2	1,3

газовых и длиннопламенных углей обладает низкой механической прочностью и при дроблении образует большое количество мелочи. Работы зарубежных и отечественных ученых показали, что эффективным способом улучшения прочностных характеристик кокса из слабоспекающихся углей, является введение органических добавок различного происхождения. Показано, что высокая водородно-донорная активность органических добавок способствует образованию и развитию мезофазы на стадии пластичности углей. Органические добавки - каменноугольные и нефтяные пеки приводят к увеличению количества пластической массы и снижению ее вязкости, а также расширению температурного интервала ее существования. Отмечено, что эти изменения в случае газовых углей связаны как с процессами переноса водорода, так и с пластифицирующим действием добавок. Однако, в рабо-

тах по полимерным добавкам в литературе практически отсутствуют систематические данные по характеристике продуктов совместной карбонизации в зависимости от состава и свойств полимеров и углей. Это в значительной мере затрудняет широкое внедрение полимеров в производство углеродистых восстановителей и возможность прогноза свойств получаемой продукции.

В настоящей работе приведены результаты изучения взаимодействия слабоспекающихся газовых и длиннопламенных углей Кузнецкого и Донецкого бассейнов (табл. 1) с 4 полимерными добавками – полиэтиленом (ПЭ), полипропиленом (ПП), полистиролом (ПС) и полиэтилентерефталатом (ПЭТФ).

Количество полимерной добавки в угольной композиции составляло 15 %. В качестве эталонной добавки использовали

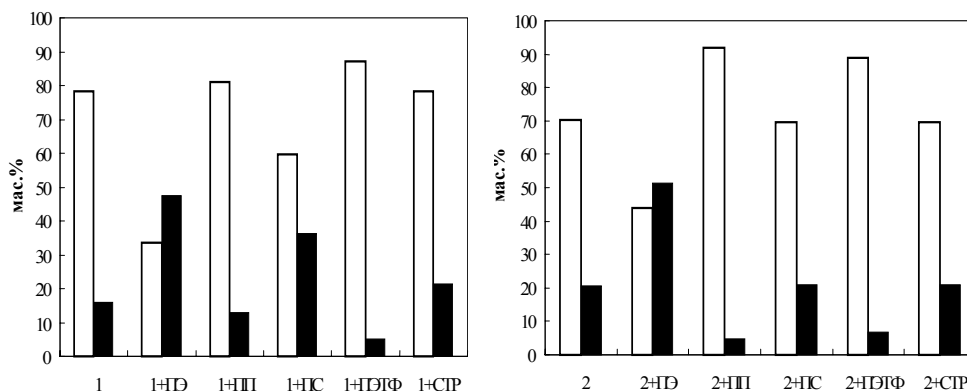


Рис. 1. Фракционный состав смол совместной карбонизации углей 1-ДГ и 2-ГЖ с пластиками и пеком (■ - фракция с температурой кипения $> 360^\circ\text{C}$, □ - фракция с температурой кипения $< 360^\circ\text{C}$)

среднетемпературный камен-ноугольный пек (СТП).

Взаимодействие углей с полимерными добавками приводит к изменению выхода и состава продуктов совместной карбонизации. Вполне закономерно, что замена 15 % угля на полимерную добавку приводит к снижению выхода кокса. Реакционная способность углей (Δ) в процессе сокарбонизации с добавками рассчитана как:

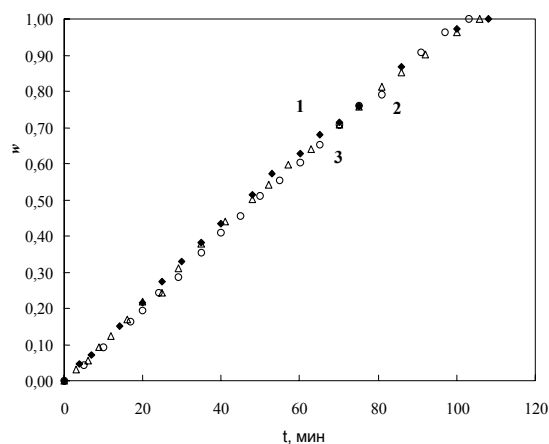
$$\Delta = \frac{Q_{\text{кокт}}^{\text{daf}}}{Q_{\text{уголь}}^{\text{daf}}} * 100,$$

где

$$Q^{\text{daf}} = \frac{Q_n * 100}{100 - A^d - W^a} * 1,18 ;$$

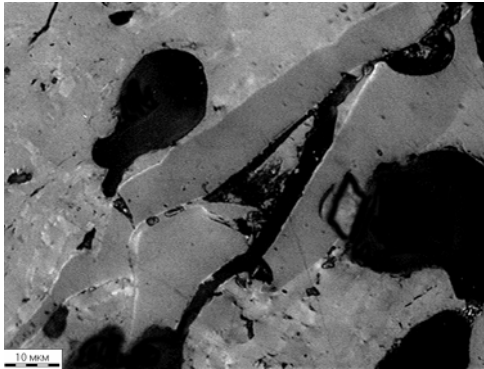
Q_n - практический выход кокса, %; A^d - зольность угля, %;

Рис. 2. Изменение степени превращения (w) коксов, полученных по ГОСТ 9521-74 из композиций (1-ДГ, 2-ДГ+ ПЭ, 3-ДГ+ПЭТФ) при окислении в среде воздуха при 900°C

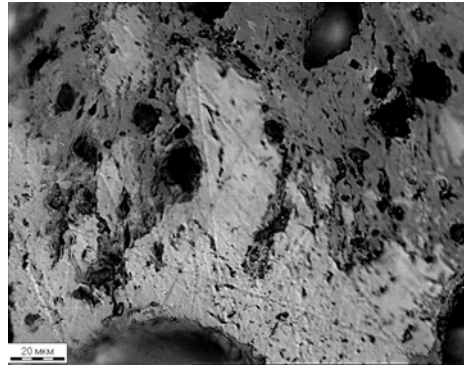


W^a - влажность угля, %; $Q_{\text{кокт}}^{\text{daf}}$ - выход кокса на сухой беззольный уголь из композиции % мас; 1,18 - коэффициент, учитывающий массовую долю угля в композиции (для индивидуальных углей этот коэффициент равен единице); $Q_{\text{уголь}}^{\text{daf}}$ - выход кокса на сухой беззольный уголь из индивидуального угля, % мас.

Данные, приведенные в табл. 2 показывают, что максимальную реакционную способность угли проявляют по отношению к ПЭТФ. Выход жидких продуктов совместной карбонизации углей с ПЭ и ПП заметно увеличивается, а с ПЭТФ остается неизменным или немного уменьшается. Фракционный состав смол также из-



Кокс из ДГ+ПЭ



Кокс из ДГ+ПЭТФ

Рис. 3. Микроструктура коксов (симмерсия, 2400 \times , поляризованный свет)

меняется (рис. 1). Смолы, полученные при совместной карбонизации углей с ПЭТФ, содержат большее количество легких фракций. Присутствие в композиции ПЭ приводит к обогащению смол тяжелыми продуктами. В самом общем случае, количество выделившихся газообразных продуктов совместной карбонизации для исследованных углей увеличивается при введении в композицию пластиков.

Проведенные, в соответствии с ГОСТ 9521-74, ящичные коксования 2 кг шихт на основе газового угля ДГ с 15 % ПЭ и ПЭТФ, а также испытания полученных коксов показали, что введение полимерных добавок приводит к улучшению прочностных свойств кокса (табл. 3). Реакционная способность коксов при этом практически не изменяется. Данные микроскопического исследования образцов коксов указывают на образование на границах зерен и в местах их контакта обширных пленок изотропной или слабо анизотропной структуры (рис. 3).

Коротко об авторах

Эпштейн С.А., Барабанова О.В., Барковская В.А., Малькова В.В. – Московский государственный горный университет.

